

Title	高温超伝導:理論面でのむずかしさ(先端技術における数 理科学的諸問題の解明)
Author(s)	大高, 一雄
Citation	数理解析研究所講究録 (1989), 699: 95-115
Issue Date	1989-08
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/101467">http://hdl.handle.net/2433/101467</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## 高温超伝導——理論面でのむずかしさ

東大・工 大高一雄 (Kazuo Ohtaka)

I. 序

1986 年秋の高温超伝導体 (High Tc Superconductors, 以下, 「高温超伝導体」又は「高温超伝導 (High Tc Superconductivity)」の意味で HTS と記す) の発見は, 新素材として文明を一変させる程の可能性を持つが故に, 応用面ばかりでなく, 基礎的な研究分野にも強いインパクトを与えた。その常識をくつがえす高い  $T_c$  は, BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) による超伝導機構の解明 (1957 年) 以降も続いていた, 格子振動 (以下フォノンと呼ぶ) に依拠しない超伝導の発現機構の研究をにわかに低温物理の基礎研究の中に引き出した感がある。しかしながら, 線引き, ジョセフソン素子化, 薄膜合成等の応用面での一応の成果に比べ, 基礎的な分野では, 発見後 2 年たった今でも満足すべき理解の段階には程遠いといえる。基礎的な実験について言えば, HTS の構造がやや複雑で解析が単純にいかなかったり, 試料の問題で, テータの再

現性が悪かったりすることが問題である。基礎理論について  
 いえば、従来の超伝導理論とは異った大きなエネルギー  
 レールが問題になるための難しさが克服できないこととか、  
 強い電子相関が関与するため、伝統的な、物性物理の手法  
 や概念の正当性が疑問視されていることなどがその困難さの  
 原因である。しかし、群盲象をなでるといった惑の2年前の  
 状況と比べると、いくつかの難しさがわかってきて、それら  
 が集中的に研究されたという点だけでも進歩したという  
 こともできよう。本稿は超伝導理論のHTSとつながるいく  
 つかの側面をとりあげることから始めて、HTSの研究の現  
 状をのぞく。その難しさの側面にスポットをあてることを試み  
 る。

## II. 従来の超伝導

BCS理論の骨子は次のようにまとめることができる。  
 「2つの自由電子がフォノンのやりとりを通じて引力を及ぼし合  
 い、束縛状態をつくることによって、運動量空間のフェルミ面  
 近傍のすべての電子が、2ヶずつの対をつくる。これらの電子  
 対からなる多電子系の基底状態は、それぞれが、規則的  
 な位相関係をもって重なり合う秩序状態であって、励起状態  
 との間には有限のエネルギー<sup>差</sup>を有する。」運動量 $k$ で、スピン  
 が↑の電子が対をつくるには、相手として $-k$ の運動量を持

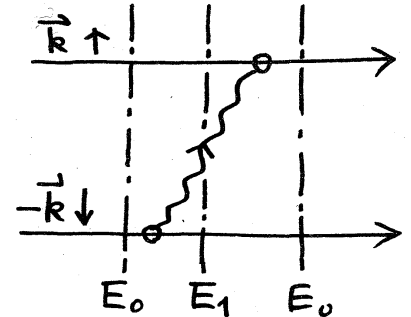
ち、スピンが↓の電子を選ぶことがエネルギー的に有利であることがわかっていいる。このような対は、2つのスピンの和がゼロだから singlet 対と呼ばれる。singlet 対では、2つの電子の束縛状態の対称性は  $l=0$  (s状態),  $l=2$  (d状態) ... といったものを単位として偶数の角運動量をもっている。それは対が電子というフェルミオンのつくる対であって、スピン部分が singlet の状態は、電子の交換に対して奇の対称性を持つから、空間部分は、偶の parity を持つ必要があるからである。triplet の超伝導対 (対のスピン和が1) は  $l=1, 3, \dots$  という相対運動の対称性をもたねばならない。triplet 対の可能性がとりざたされている例外的な物質を除くと、今まで発見された超伝導体は、すべて singlet で  $l=0$  の s波超伝導体である。HTS でも いろいろの実験から、s波超伝導が実現しているのは間違いないとされている。

電子系が他の系と相互作用し、その系を励起する過程を考える。両者の相互作用を代表的に  $V$  と書けば、 $V$  についての1次の摂動がなければ、2次摂動で、電子系の基底状態のエネルギーは、 $V$  の符号にかかわらず必ず低くなることかわかる。このことから、フォノン励起が2電子間の状態の安定化 (= 引力の存在) を引き起こすことは容易にわかる。これは、(図1)の過程で、2電子の基底状態 (エネルギー  $E_0$ ) が、中間状態

として、1つのフォンを励起（その分だけ中間状態のエネルギーは高くなる。中間状態のエネルギーを  $E_1$  とする）あると、そのエネルギーが

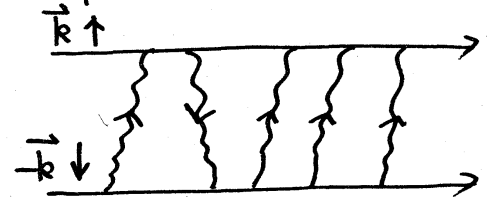
$$E_0^* = E_0 + \frac{|V|^2}{E_0 - E_1} \quad (1)$$

に変化するからである（ $E_0 < E_1$  のため  $E_0^* < E_0$ ）。超伝導状態でどの



(図 1)

くらいのエネルギーが安定化するかは、対の束縛エネルギーの大きさによるから、 $V$  について無限次の摂動を考慮したベーテ・サルピーター方程式 (Bethe-Salpeter eq., BS eq., 相対運動 <sup>(に對する)</sup> Schrödinger 方程式の積分形) の解の極の位置を調べればわかる。小ううは、(図 2) に示



(図 2)

すフォノンのやりとりを無限回くりかえすはしこ図形 (ladder 図形) をとり込めば良い近似になることがわがっている。そのようにして、BCS理論での超伝導への転移温度  $T_c$  を決めることができる：

$$T_c = \omega_D e^{-\frac{1}{g}} \quad (2)$$

$\omega_D$  はフォノンの振動数で、100 K (ケルビン、絶対温度100度のこと) から 200 K 程度の大まかである。  $g$  は上で用いた  $|V|^2$

から得られる無次元化した電子-フォノン相互作用の強さをあらわす係数である。ふつうの金属では  $g \sim 0.1 \sim 0.2$  程度である。したがって(2)から  $T_c$  は  $100 \times e^{-5}$  K 程度で、高々 10 K 程度にしかない。

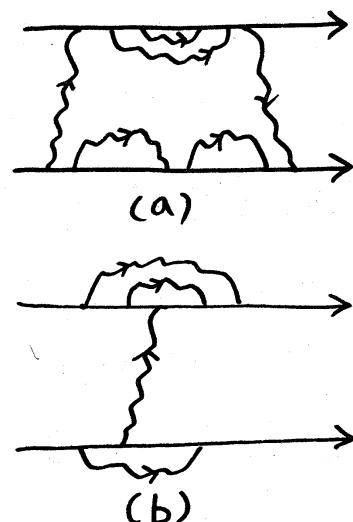
温度  $T$  が  $T_c$  以下での超伝導体の特長(抵抗がゼロ(直流抵抗の場合は、磁場が侵入できない Meissner 効果と同じこと — 磁場が侵入できれば電場もゼロ)、比熱の  $T$  依存性が指数関数的であること、電子系の励起のスペクトルにはギャップ  $\Delta$  があって、光吸収、音波吸収、磁気共鳴等にそれぞれ特有のエネルギー・温度依存性があらわれること等々)は、BCS 理論で見事に説明できる。HTS でも、これら種々の特長が、量的なちがいはあるが、相当程度実現している(いくつか、変わった質的な違いもあることを忘れてはならないか)ので、対形成以後の物理量の計算は、BCS 的にやってよいだろう、あるいは補正するとしても以下で述べる強結合理論程度で済まだろうとは、大方の見方といってよい。したがって、どういう機構で電子対が束縛状態をつくるかということが、さしあたっての、しかし HTS に関して最も重要な、集中的に研究すべきテーマとなる。(1), (2)式を認めれば、 $\omega_0$  大、 $g$  大なら  $T_c$  が高くなるし、 $V$  の符号は  $g$  には無関係であったから、引力の起源はきわめて一般的にいえることになる。HTS

が見える前から、いろいろな引力の起源が調べられたのは、このためである。以下、いくつかの機構を挙げてみる。

### Ⅲ. いくつかの引力の起源

#### Ⅲ.1. フォノン機構と強結合理論

フォノン機構で何度まで  $T_c$  が高くなるかは、大ざっぱには、(2)式より  $\omega_D$  と  $g$  の大きさの限界を見れば良いが、限界的な領域の  $T_c$  を見積るには、(図2)の過程だけでは不十分である。 $V$  が大きくなれば、(図3(a), (b)) のような多くのフォノンが関与した過程もまいてくるからである。(図3(b)) の寄与を Vertex 補正というが、これがあまり  $T_c$  に影響しないことは、「Vertex 補正は  $\omega_D/E_F$  程度の補正しか与えない」というミグダール (Migdal) の定理で証明されている。ここで  $E_F$  は電子



(図3)

のフェルミエネルギーで、電子系のエネルギー・スケールを特徴付ける量である。ふつう  $\omega_D \sim 100\text{K}$ ,  $E_F \sim 10^4\text{K}$  だから (図3(b)) は 1% 程度の  $T_c$  の変化しか生ぜしめない。これに反し (図3(a)) は  $T_c$  を数 10% も低くする働きがある。この過程は中間状態の電子の伝播が、フォノン励起によるエネルギー散逸を伴うので、有効な相関が本来にくくなるからで

ある。また対を形成すると2つの電子が接近するため、クーロン反発も強くなるので、一般には、高い $T_c \rightarrow$ 対の半径小 $\rightarrow$ クーロン反発大という図式で、クーロン力による反発もBS方程式にとり込む必要が生じる。このようなBCS理論で無視されている自己エネルギー効果、クーロン反発、さらにフォノンのディテール（各原子が共通の振動数 $\omega_D$ で振動している訳ではない）もとり込んだ対形成理論を強結合理論といい、確実な $T_c$ の値の見積りにはなくてはならない理論である。強結合理論を用いて、いろいろ現実的な物質について $T_c$ を計算すると、高い場合でも $T_c < 30K, 40K$ というのが、経験のおしえる所である（しかし、理論的にフォノン機構で、それ以上の $T_c$ が実現できないと証明できるわけではない）。したがって $T_c \sim 80K \sim 100K$ というHTSは、フォノン機構ではなかろうというのが有力な見オである。しかし、(2)式より、 $T_c$ の大きさは指数関数的にまする $g$ で、 $g$ の値を少しかえるだけで、 $30K$ は $60K$ にもなる。このため $80K$ のHTSがフォノン機構でないとは、下で述べる。同位元素効果の実験も待たねば結論でまなかったことである。

### Ⅲ.2. スピン系との相互作用

電子対が他のスピン $\vec{S}$ （たとえば、超伝導体の金属に、スピン $\vec{S}$ を持つ不純物——磁性不純物という——をドーピング



る)と相互作用をすると、不純物濃度がある程度大きくなると $\vec{S}$ による効果が無視できなくなると超伝導はこわれる。単純に言えば、対を構成するスピン↑の電子と↓の電子が感じる $\vec{S}$ の効果が異なるからで、時間反転の対称性で保証されている $(\vec{k}, \uparrow)$ と $(\vec{k}, \downarrow)$ の電子のエネルギーの縮退がとれてしまうのである(対破壊効果)。このため、ひたうは、各原子の $\vec{S}$ が協力的に長距離秩序をつくる磁性と超伝導は、互に排他的な現象と考えられている。

HTSで最も目を引く点は、磁性との関連にある。HTSといっても、 $T_c$ の値には大して興味をもたなかった人も多かったと思うが、磁性との関連では皆、目を引かれたに違いない。超伝導が磁性と共存している可能性、あるいは、積極的にスピンの役割を評価して、スピンとの相互作用によって対形成の束縛エネルギーをかせぐという可能性(わかりやすくいえば、図1の波線がマグノン)がHTSでは無視できないのである。

スピン系が対形成に積極的に関与した例としては、 $\text{He}^3$ の $\gamma$ 波超伝導がある( $\text{He}^3$ はフェルミオンの原子( $s=1/2$ )。中性で電荷をもたないから、超伝導という言葉は適当でないか)。これは、仲間同志の弱いファン・デル・ワールスカによる相互作用で、局所的に $\text{He}^3$ 原子のスピンがそろっている低エネルギーの集団的な励起状態を、2つの $\text{He}^3$ 原子がうけわたしすることで、

束縛エネルギーをかせいでいると考えられている。 $\text{He}^3$ は中性でクーロン反発がないかわりに、2つの原子が近づくと急激に斥力が大きくなる(剛体衝突を思えばよい)ので、空間的な対の波動関数としては s 波より p 波の方が有利になる。このことにより  $\uparrow\uparrow$  または  $\downarrow\downarrow$  同志の triplet 対の形成が得になるので、まわりに生じているスピン分極との相互作用による対破壊機構に鈍感になる。HTS は singlet 対の s 波超伝導である可能性が強いから、 $\text{He}^3$  との類似はちりたっていない。中性原子の場合は反発も小さいが、引力も小さく、 $\text{He}^3$  の  $T_c$  は  $10^{-3}\text{K}$  のオーダーである。s 波以外は、 $V$  や  $g$  が小さくなって高い  $T_c$  はまず不可能である。

### III.3. 電子系の他の励起との相互作用

対をつくるべき2電子が、クーロン力で反発しあう時、クーロン力は裸の形でなく、種々の遮蔽効果を受ける。<sup>(は、この効果が)</sup> 誘電率で書きあらわさることから<sup>(の存在)</sup> もわかるように、短い時間域で生じたり消えたりする分極場がその原因である。(図4) のたての点線は裸のクーロン力で、ちで囲んだ部分が分極場をあらわしている。電子系の分極は、ある原子内の電子を励起する (exciton, 励起子) ことによ

って生じたり、あるいは、仲間の金属

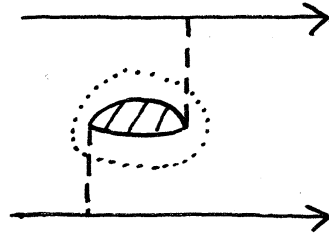
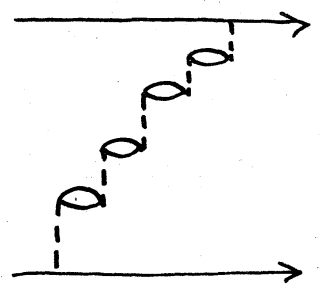


図4

電子をフェルミ面の外に励起させる (particle-hole pair 励起) ことによって生じたりする。特に後者の場合は近似を高めるとプラズモン (plasmon) という集団運動のモードをうむ (図5)。励起子にしろプラズモンにしろ, (2) 式の  $\omega_D$  にかゆるべきエネルギーは  $E_F \sim 10^4$  K のオーダーである。

$g=0.2$  に対し (2) 式から  $T_c \sim 70$  K ということになるので有効な非フォノン機構に見える。しかし, このような大きなエネルギースケールの励起の電子状態へのはなれ (図5)



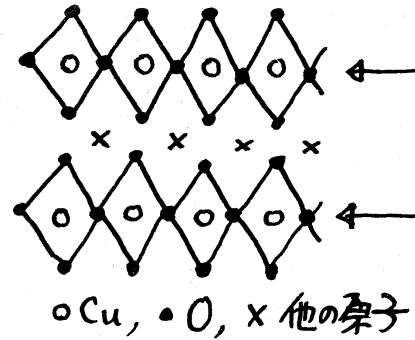
は, 最も粗い近似でも III. 1 で述べた強結合理論を用いて議論をしなければならぬ。(図5) の機構については, HTS がある前から相当調べられていて, 自己エネルギーの補正が  $T_c$  の見極めに大きくきくことがわかっていいる。特に2次元性がまいていいる HTS は 2 次元系のプラズモンの分散が 3 次元系よりも引力も有効に導くと思われるので興味がある。しかし, 強結合理論で, セルフ・コンシステントに積分方程式を解くので, 大メモリで早い計算機が使えることが重要で, 最近のスーパー・コンピューターでどこまで行くか, 目下筆者のところでも調べている最中である。励起子は非フォノン機構として最も古くからとりあげられている機構で, HTS に関しても多数の研究がある。しかし, 光吸収の実験との対応から見て, 否定的に

見ている人も多い。

## IV. HTSの特色

### IV.1. 結晶構造

伝導電子は、 $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{O}^{2-}$ のつくる2次元的方向を伝導していることがわかっている。(図6)に概念図を示した。 $\text{Cu}$ 原子は、 $\text{O}$ 原子によって構成されているピラミッド又は八面体によって囲まれている。矢印の面が伝導面である。物質によって2次元面の枚数や上下面のずれなどが異なる。単位胞中に含まれる2次元面の枚数と $T_c$ の値に相関も見られるので、2次元伝導面間の対形成の可能性や電子相関の重要性も指摘されている。なお純粋の2次元系では、超伝導がゆらぎのために生じないことが知られているが、面間の相互作用を少しでも入れると、2次元性ゆえの発散がおさえられて、ゆらぎを考慮しない2次元理論の結果がよみかえる。この点でも面間の相互作用は重要であるが、上で述べた面間相互作用の重要性とは、対形成の機構として、より積極的に考慮しようというものである。



(図6)

### IV.2. $\text{CuO}$ 面の電子数と HTS

$\text{CuO}$  面内の電子の数を、(図6)で  $\text{O}$  原子の数をかえたり。

$x$  の原子を他の価数の異なる原子と置換したりすることで、変  
 化させることができる。その結果わかったことは、 $\text{CuO}$  1ヶ  
 あたりの正孔の数を  $p$  とすると  $p \sim 0.1, 0.2$  のように、ある  
 程度正孔数が増えないと HTS が生じないということである  
 。 $\text{CuO}$  1ヶあたり  $p$  ヶの正孔というのは、 $p=0$  のとき、 $\text{Cu}$   
 は  $\text{Cu}^{++}$  として振舞うと見ている。この時、 $\text{Cu}$  原子の電子配置  
 は  $3d^{10}4s^1$  であるから、 $4s$  電子がはがれる<sup>(てい)</sup>と同時に  $3d$  の殻に  
 1つ穴があいていることを示している。 $3d$  の8ヶの電子は、  
 結晶場によって低いエネルギー状態にあって、伝導に関与し  
 ないから、伝導に関与すべき電子は、 $3d^9$  の内の1ヶだけとい  
 うことになる。 $p \sim 0.1$  というのは、この電子数が、1より  
 $p$  だけ少なくなって（<sup>(伝導)</sup> というのは、電子を1ヶももたない  
<sup>( $p$  の割合だけ)</sup>  $\text{CuO}$  が生じると）、はじめて HTS が生じるというわけである。  
 $p=0$  のとき、 $\text{Cu}^{++}$  は9番目の  $3d$  電子による  $s=1/2$  のスピ  
 ンを持つことが期待される。実際  $p=0$  <sup>(の時)</sup> に、 $\text{Cu}^{++}$  に  $1/2$  のスピ  
 ンがあり、反強磁性的なスピンの長距離秩序をもつ絶縁体  
 であることが確認されている。 $p>0$  で HTS が出現するとい  
 う事実は、 $p=0$  からはずれて、 $\text{Cu}$  のスピンのある程度減  
 ったときに HTS が生じるとも見えるし、磁性秩序をつくる  
 程大きなスピンの相関があるから HTS が実現するのた<sup>と</sup>見え  
 ることもできる。 $p$  が増せば、正孔が  $\text{Cu}$  か  $\text{O}$  に入ること

を意味するから、どちらに入るかは、HTS機構の理解には、キーポイントとなる。最近の光吸収の実験によれば、正孔はOに入るというのが有力な見方である。とすると、各CuOでCuのサイトには、 $s=1/2$ のスピンが生き残っている。

#### IV.3. 同位体効果

非フォノン機構か否かの有力な判定方法は同位体効果を調べることである。 $O^{16}$ を $O^{18}$ に変えれば、電子状態は不変のよるO原子の質量が重くなる。格子振動は、その分小さくなるから、(2)式の $\omega_D$ が変化するので $T_c$ にはゆがみが見えるだろうという訳である。HTSでは、このための $T_c$ の変化は、<sup>(したがって、引力の起源として)</sup>なくはないがきわめて小さく、非フォノン機構を考慮するを得ない。なお、HTSでも $T_c \sim 30K, 40K$ の物質<sup>で</sup>、比較的大きな同位体効果が見られる。結晶構造の類似性から言、て、この系も、もっと高い $T_c \sim 90K, 100K$ の物質と同様の機構で統一的に理解したい所であるが、30K級のHTSはフォノン機構で、(BCS+強結合)の理論でよいと見ている人も多い。

#### V. モデルとその扱い(単一バンドモデル)

強い相関をもつ電子系を扱うのに古くから有効だったハミルトニアンは、ハバードモデルといわれる

$$H = \sum_{i,i',\sigma} t c_{i\sigma}^+ c_{i'\sigma} + \sum_{i,\sigma} U n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (3)$$

であらわされるものである。 $i$  は原子の位置,  $c_{i\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger})$  は  $i$  原子にいる スピン  $\sigma$  の電子の消滅 (生成) 演算子,  $n_{i\sigma}$  は  $i$  原子にいる スピン  $\sigma$  の電子数  $c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$  をあらわしている。オー項は  $i'$  原子から  $i$  原子へ電子が飛び移る電子の運動エネルギーをあらわしている。もし、たまたま 2 々の電子が  $i$  原子の位置に来るとすると、ワーロン反発 によって  $\Delta E$  エネルギーが損をするというのが (オー項の意味) である。同じスピンの 2 電子が、同一の原子 (1 つの原子は電子を 2 々しか収容できないとしている) に来るのは、パウリ排他律で除いてある。HTS に則して (3) 式を考えれば、 $i$  は 1 つ 1 つの  $\text{CuO}$  ユニットをあらわし、 $\Delta$  で相関しながらいろいろな  $\text{CuO}$  のサイトを 遍歴 している電子 (の運動) をあらわしていると考える。ここで電子といっているのは、 $\text{Cu}^{2+}$  の一番上の 3d レベルを占める電子のことを指す。

#### V.1. 理論的な扱い

(3) 式 に対する 2 次元以上の厳密解 はみつかっていない。(3) 式の有効性は 磁性については、古くから調べられていて、IV.2 で述べた  $p=0$  の時の反強磁性は (3) 式が良く記述する。簡単にいえば、 $\Delta$  が大きくて、 $\text{CuO}$  1 ユニットあたり 1 々の電子がいるという  $p=0$  の時は、動きまわると必ずどこかの原子が 2 々電子を収容することになり、 $\Delta E$  損をするということである。問

題は、分子場理論以上に近似をたかめて、 $\rho=0$ の基底状態が、超伝導状態であるかどうかを調べることである。(3)式のオー項を無擾動系としてオニ項を擾動でとり込もうというのが伝統的なやり方であるが、どういう過程を表すファインマン・グラフを $U$ について無限次までとり込めばよいかは、ある程度の見当がつくので、相当な計算がやられている。Ⅲ.1で述べた自己エネルギー補正、vertex補正もある程度セルフ・コンシステントな形でとり込まねばならない。計算の結果は、HTSの相の $\rho$ 依存性は、定性的には実験の示すものと合う。 $T_c$ の値は(3)式の $U$ や $J$ 、また自己エネルギー等のとり込みオに敏感に依存するので定量的な議論には至っていない。

このような伝統的な擾動論が、ある種の過程については、 $U$ について無限次まで入っているといっても、果たして(3)式のオニ項があらゆる局所的な振舞いをカバーしきれているかが問題である。この問に対する古くからの解答は否定的なものである。新しい解析的な扱いもHTSに見つけていくつか提案されているが、そこで用いられた近似の程度を見つめることは、まゆめて難しい。

## V.2. 数値実験

解析的に無理ならば、というわけで、特にHTSの発見以降(4)式を用いた数値実験がいくつかのグループでさかんに行わ



れるようになった。(3)のハミルトニアンを対角化することは  
 いとして小数(10ヶ程度)で良いというのなら行える。たと  
 えは、 $4 \times 4$ の格子を考え、<sup>(この系に)</sup>電子が2ヶいるとすれば、電子  
 のバラマキ方は、 $16!/12!$ 通り。電子のスピンの上、下の自由  
 度を考慮してパウリ排他律に反するバラマキ方を除き、1000  
 程度の状態の重ね合わせで(3)を対角化することは、今では  
 下して困難なことではない。問題はこのような小数の系から  
 の外挿で本来の多体問題の基底状態がつかめるかということ  
 である。この数の外挿は可能としても電子数の外挿はいまだ  
 やられていない。このようなやり方は、厳密対角化の方法と  
 呼ばれている。現在やられているのは、2ヶの電子系の基底  
 状態のエネルギーが、1ヶの電子のそれの2倍と仮定して安定  
 化するか否かという、束縛が電子の反発力を通じて起り得るか  
 という計算だけである。

もう一つの数値実験のやり方は、分配関数

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (\beta = 1/(kT)) \quad (4)$$

を、モンテカルロ・シミュレーションを用いて計算する方法であ  
 る。これは、 $\beta$ を区間の中での  $N$  ヶの領域に分割し：

$$e^{-\beta H} = \prod e^{-\tau H} \quad (\beta = N\tau) \quad (5)$$

それぞれ領域内では、(3)式の  $\mathcal{O}=1$  項と  $\mathcal{O}=2$  項の非可換

性が、 $N \rightarrow \infty$ の極限で無視できることを利用する。この方法では、電子数は相当大きくできるかわりに、 $N$ の便に限界があるから基底状態の情報（ $\sim$   $T=0$  ( $\beta=\infty$ )の情報）がつかみ得るかといった問題がある。このようなやり方で、超伝導の相関が、高温から $T$ を下げて行った時に成長するか（発散すれば、その時の $T$ が $T_c$ ）が調べられている。

いずれの方法にしても、数値計算の結果は、単一バンドのハバードモデルは超伝導を導きにくいというものである。上に述べた、小数系の限界、 $T=0$ に十分近づけない限界の保留すべき結果ではあるが。

## VI. 2バンド・スピンモデル

1バンドモデルが対形成に有利でないとの観点から、2バンドモデルが提唱されている。これは1つのバンドの電子、又は正孔が、<sup>(他の)</sup>バンドの自由度を励起させることで、対の束縛エネルギーを得ようとするモデルである。HTSに見ていえば、Cu サイトにはスピン $\vec{S}$ があって1つのバンド（といっても自由度はスピンの回転だけ）を構成し、Oサイトの正孔が、まわりのOのサイトを運動しながら、 $\vec{S}$ と相互作用をするというものである。 $\vec{S}$ と正孔との相互作用を

$$J_k \vec{S}_i \cdot \vec{s}_k \quad (J_k > 0) \quad (6)$$

と表すとすると、この系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{ll'} t c_{l\sigma}^{\dagger} c_{l'\sigma} + J_k \sum_{li} \vec{S}_i \cdot \vec{s}_l + J \sum_{ii'} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} \quad (7)$$

ここで、O 原子のサイトを  $l, l'$ , Cu のサイトを  $i, i'$  であらわした。(7)式のオニ項, つまり (6) は  $i$  として唯一のサイトのみを考慮することになると、Kondo 問題として古くから研究された相互作用ハミルトニアンになる。(7)では  $i$  が Cu のサイトを走るので、Kondo 格子との相互作用をあらわしている。(7)のオニ項は、 $J > 0$  とすると 2次元の反強磁性ハイゼンベルグモデルも記述する。問題は(7)の基底状態はいかなるパラメータ空間で、超伝導になるかということであるが、Kondo 問題、ハイゼンベルグモデルとも、それぞれ単独でも、難問中の難問である。

### VI.1. 2次元ハイゼンベルグ・モデル

2つのスピン  $\vec{S}_1$  と  $\vec{S}_2$  に対するハミルトニアン

$$J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (J > 0) \quad (8)$$

の基底状態のエネルギーは、2つのスピンの *singlet* 的に結合した  $-\frac{3}{4}J$  であり、古典的な反平行スピンの状態(ネール状態)のエネルギー  $-\frac{1}{4}J$  より安定である。量子効果のために2つのスピンの *singlet* 的に結合したものが有利であるというのは、空間の次元数が増して行くといえなくなる。1つのスピンの周囲のスピンとつながる手の数に比例してネール状

態のエネルギーが安定化して行くからである。このため、3次元では、長距離秩序をもったネール状態のオガ、安定になる。これが反強磁性の長距離秩序状態である。2次元の場合はネール状態と、2つのスピンの singlet 結合の重ね合わせで作った状態は、エネルギーが大体同じになる。後者の状態を RVB (resonating valence bond) 状態という。RVBか、ネール状態か、いずれかが安定か未解決のハミルトニアンが(7)式のオ三頂である。

## VI. 2. Kondo 相互作用

(7)式のオ三頂を落し、オ二頂は  $i=0$  だけをとったものを Kondo ハミルトニアンという。磁性不純物のスピン  $\vec{S}_{i=0}$  による、金属電子の散乱を記述する。今、↑スピンの1つの電子に注目してみると、この電子の見る  $\vec{S}_{i=0}$  は上向きのことでも下向きのこともある。元来電子は無数に多いから、他の電子との相互作用で  $\vec{S}_{i=0}$  はたえず、フリップ・フロップしているからである。したがって注目している電子は、時間的にゆらいでいる散乱をうけることになる。時間的なゆらぎは、確率論的な取扱いができる筈であるが、それは、それである多電子系の状態によってセルフ・コンシステントに決まる筈のものでなければならぬ。ここが難問たるゆえんである。Kondo 問題はある近似のもとでは厳密に解けているが、(7)式は、そ

のようなスピンスが、オミ項による相関をもちながら、電子系と Kondo 的に相互作用をしている系をカバーする。

### VI.3 数値計算

(17) 式に対し、容易に自信をもった計算がせられないのは、上に述べた2つの難しい部分を含んでいるからである。数値計算は、 $i$ としては10ヶ程のサイトを取り、2ヶの正孔と $\vec{S}_i$ の値についての自由度から基底状態を雇用する base をつくり厳密に対角化が試みられている。計算するのは、単バンド・ハバードモデルに述べた2ヶの正孔の束縛エネルギーである。 $10^4 \sim 10^5$ 次元の  $H$  の行列表現を対角化して最低固有値を求めることで、このことは議論できる。singlet 対の形成が有望であると報告されている。

### VII. むすび

HTSの特長をとらえるには、いろいろな問題を解決せねばならない。現状では  $T_c$  の見積りにはほど遠い。2バンドモデルにしても、Cu 原子のスピンも固定して考えることに疑問をもつ人も多い。さらに、2正孔についての数値実験で、Kondo 的な  $\vec{S}$  と  $\vec{s}$  の singlet 的な対形成というエネルギー利得をウヴァーしているかももう1つは、まじりない。時間的に  $\vec{S}$  がゆらぐ Kondo 系に対して我々がもつイメージとシングレットの超伝導対形成のイメージは、なかなかつかうがりにくい。

HTSの理解には、まだまだ多くの努力を必要とする。

なお、本稿を書くにあたって筑波大の久保健氏に多大の御教示を受けました。感謝します。